

EUROPEAN PATENT OFFICE

R.V.

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11194120
PUBLICATION DATE : 21-07-99

APPLICATION DATE : 06-08-98
APPLICATION NUMBER : 10222888

APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICAL CORP;

INVENTOR : YACHI FUMIE;

INT.CL. : G01N 31/12 G01N 21/33 G01N 27/26 G01N 33/00 H01L 21/306

TITLE : METHOD AND APPARATUS FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF MIXED ACID SOLUTION IN ETCHING PROCESS AS WELL AS ETCHING CONTROL METHOD AND PREPARATION OF THE MIXED ACID SOLUTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus, for the quantitative analysis of a mixed acid solution in an etching process, in which the concentration of every acid component can be found simply and in a short time, to provide an etching control method which can use the method and the apparatus and to provide a preparation method for the mixed acid solution.

SOLUTION: In an analytical method for a mixed acid solution in an etching process, nitric acid is contained as a strong acid component, and, in addition, one kind out of hydrofluoric acid and/or other strong acids (excluding the nitric acid and the hydrofluoric acid) and hexafluorosilicic acid are contained. By a nonaqueous neutralization titration method, concentrations of components of the hydrofluoric acid and/or the other acids are quantitatively analyzed. Separately, only the concentration of the nitric acid is quantitatively analyzed by an ultraviolet-part absorption spectrophotometric method. The respective concentrations of the components of the nitric acid, the hydrofluoric acid and/or the other strong acids are classified and found.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194120

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 1 N 31/12		G 0 1 N 31/12 Z
21/33		21/33
27/26	3 4 1	27/26 3 4 1 A
33/00		33/00 B
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306 Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-222888	(71) 出願人	000230652 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月6日	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(31) 優先権主張番号	特願平9-247752	(72) 発明者	沢田 吏郎 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本
(32) 優先日	平9(1997) 8月28日	(72) 発明者	草野 弘道 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 岡田 数彦
(31) 優先権主張番号	特願平9-322263	最終頁に続く	
(32) 優先日	平9(1997) 11月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法、定量分析装置およびエッチング制御方法ならびに上記の混酸液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】簡易な方法で且つ短時間で各酸成分の濃度を求めることが出来るエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法、定量分析装置およびそれらを利用することが出来るエッチング制御方法ならびに上記の混酸液の製造方法を提供する。

【解決手段】上記の分析方法は、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および/またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含むエッチングプロセスにおける混酸液の分析方法であって、非水中和滴定法によりフッ酸および/またはその他の酸成分の濃度を定量分析し、別途に紫外外部吸光度法により硝酸の濃度のみを定量分析し、硝酸、フッ酸および/または上記のその他の強酸成分の各濃度を区分して求める。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含むエッチングプロセスにおける混酸液の分析方法であって、非水中和滴定法によりフッ酸および／またはその他の酸成分の濃度を定量分析し、別途に紫外外部吸光度法により硝酸の濃度のみを定量分析し、次に示す（1）～（3）の方法により、硝酸、フッ酸および／または上記のその他の強酸成分の各濃度を区分して求めることを特徴とするエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法。

（1）混酸液が強酸成分として硝酸およびフッ酸のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度の合計濃度、および、フッ酸の濃度を区分して得、当該合計濃度から上記の紫外外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸およびヘキサフロロ珪酸の各濃度を区分して求める。

（2）混酸液が強酸成分として硝酸、フッ酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含み、当該その他の強酸が硫酸またはリン酸の場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度と硫酸またはリン酸の濃度の合計濃度およびフッ酸の濃度を区分して得、更にドライアップ法定量分析により上記の硫酸またはリン酸の濃度を得、当該合計濃度から上記の紫外外部吸光度法による硝酸の濃度およびドライアップ法定量分析による硫酸またはリン酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸、硫酸またはリン酸、および、ヘキサフロロ珪酸の濃度を区分して求める。

（3）混酸液が強酸成分として硝酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により得られる硝酸の濃度と上記のその他の強酸との合計濃度から上記の紫外外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いて上記のその他の強酸の濃度を得ることにより、硝酸および上記のその他の強酸の濃度を区分して求める。

【請求項2】 強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含むエッチングプロセスにおける混酸液の分析装置であって、非水中和滴定法によりフッ酸および／または上記のその他の強酸の濃度を定量分析する手段と、別途に紫外外部吸光度法により硝酸の濃度を定量分析する手段とを備えていることを特徴とするエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析装置。

【請求項3】 強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含む混酸液によりシリコンウエハーをエッチング処理し、その後の混酸液を定量分析し、当該組成の定量分析結果に基づいて、濃度が低下した各

酸成分をエッチング工程に補充することを特徴とするエッチング制御方法。

【請求項4】 エッチング処理後の混酸液がエッチング工程に循環され、そして、エッチング工程への各酸成分の補充が当該エッチング工程に循環される混酸液に添加することにより行われる請求項3に記載のエッチング制御方法。

【請求項5】 定量分析が請求項1に記載の定量分析法で行われる請求項3又は4に記載のエッチング制御方法。

【請求項6】 シリコンウエハーのエッチングプロセスに使用される混酸液の製造方法であって、エッチング工程から排出され、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含む混酸液に上記のエッチング工程で濃度が低下した各酸成分を添加することを特徴とする、エッチングプロセスにおける混酸液の製造方法。

【請求項7】 エッチング工程で濃度が低下した酸成分の分析に請求項1に記載の定量分析法を使用する請求項6に記載の混酸液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法、定量分析装置およびエッチング制御方法ならびに上記の混酸液の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体回路の形成に使用するシリコンウエハーのエッチングには、通常、フッ酸、硝酸、酢酸の混酸液や、更に必要により、リン酸および硫酸を組み合わせた混酸液が使用されている。これらの配合比は処理設備の種類などにより異なっている。上記の混酸液がエッチング処理に使用された場合、その中の硝酸およびフッ酸などの一部の成分は消費されて各酸の比率が変化し、エッチング効果が変化する。

【0003】そのため、使用後のエッチング用の混酸液に硝酸およびフッ酸などの消費量を補充し、常時同じエッチング状態を保つ様に配慮しているが、従来、使用済み混酸液の各成分の定量分析が別々の滴定法により行う必要があって煩雑であり、長時間かかるため、その補充量の決定は、担当者の経験により判断している場合が多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、簡易な方法で且つ短時間で各酸成分の濃度を求めることが出来るエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法、定量分析装置を提供することにある。そして、本発明の他の目的は、工業的に有利なエッチング制御方法ならびに上記の

混酸液の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため種々検討した結果、上記の混酸液の組成分析を行うに当たって、特定の定量分析方法を組み合わせることにより、混酸液が構成される各酸成分の濃度を少ない分析手段で且つ短時間で区別して求めることが出来ることに想到し、本発明を達成したものである。また、同時に、本発明者らは、特定手段の採用により、工業的に有利なエッチング制御方法ならびに上記の混酸液の製造方法を達成し得るとの知見を得た。

【0006】すなわち、本発明の第1の要旨は、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含むエッチングプロセスにおける混酸液の分析方法であって、非水中和滴定法によりフッ酸および／またはその他の酸成分の濃度を定量分析し、別途に紫外部吸光度法により硝酸の濃度のみを定量分析し、次に示す(1)～(3)の方法により、硝酸、フッ酸および／または上記のその他の強酸成分の各濃度を区分して求めることを特徴とするエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析方法に存する。

【0007】(1) 混酸液が強酸成分として硝酸およびフッ酸のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度との合計濃度、および、フッ酸の濃度を区分して得、当該合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸およびヘキサフロロ珪酸の各濃度を区分して求める。

【0008】(2) 混酸液が強酸成分として硝酸、フッ酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含み、当該その他の強酸が硫酸またはリン酸の場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度と硫酸またはリン酸の濃度との合計濃度およびフッ酸の濃度を区分して得、更にドライアップ法定量分析により上記の硫酸またはリン酸の濃度を得、当該合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度およびドライアップ法定量分析による硫酸またはリン酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸、硫酸またはリン酸、および、ヘキサフロロ珪酸の濃度を区分して求める。

【0009】(3) 混酸液が強酸成分として硝酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により得られる硝酸の濃度と上記のその他の強酸との合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いて上記のその他の強酸の濃度を得ることにより、硝酸および上記のその他の強酸の濃度を区分して求める。

【0010】そして、本発明の第2の要旨は、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその

他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含むエッチングプロセスにおける混酸液の分析装置であって、非水中和滴定法によりフッ酸および／または上記のその他の強酸の濃度を定量分析する手段と、別途に紫外部吸光度法により硝酸の濃度を定量分析する手段とを備えていることを特徴とするエッチングプロセスにおける混酸液の定量分析装置に存する。

【0011】本発明の第3の要旨は、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含む混酸液によりシリコンウエハーをエッチング処理し、その後の混酸液を定量分析し、当該組成の定量分析結果に基づいて、濃度が低下した各酸成分をエッチング工程に補充することを特徴とするエッチング制御方法に存する。

【0012】そして、本発明の第4の要旨は、シリコンウエハーのエッチングプロセスに使用される混酸液の製造方法であって、エッチング工程から排出され、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含む混酸液に上記のエッチング工程で濃度が低下した各酸成分を添加することを特徴とする、エッチングプロセスにおける混酸液の製造方法に存する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の定量分析方法は本発明の定量分析装置において使用され、本発明の定量分析装置は本発明のエッチング制御方法において使用することが出来るため、以下の説明は、本発明のエッチング制御方法に基づいて行う。そして、その後に本発明における混酸液の製造方法について説明する。

【0014】上記のエッチング制御方法は、シリコンウエハーをエッチング処理し、その後の混酸液を定量分析し、当該組成の定量分析結果に基づいて、濃度が低下した各酸成分をエッチング工程に補充することから成る。

【0015】上記のエッチング処理は、通常、シリコンウエハーの製造の際にシリコンウエハー研磨工程で行われる処理である。上記のエッチング処理用混酸液は、硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含み、通常、さらに、弱酸である酢酸が併用される。そして、必要により更にリン酸、硫酸などが併用される。

【0016】そして、エッチング処理前の混酸液が硝酸の他にフッ酸を含む場合、上記のエッチング処理用混酸液の酸成分の他に、エッチング処理によりエッチングの対象素材であるシリコンとの反応生成物であるヘキサフロロ珪酸が生成され、上記のエッチング処理後の混酸液にはヘキサフロロ珪酸が含有される。

【0017】上記のエッチング処理後の混酸液の定量分析は、シリコンウエハーのエッチング処理後の混酸液の

硝酸、フッ酸および／またはその他の強酸および弱酸の濃度を非水中和滴定法により定量分析し、別途に紫外部吸光度法により硝酸の濃度のみを定量分析する。

【0018】上記のエッチング処理後の混酸液中の硝酸の濃度は、通常30～60重量%、好ましくは35～45重量%であり、フッ酸の濃度は、通常2～20重量%、好ましくは2～15重量%であり、酢酸の濃度は、通常10～30重量%、好ましくは15～25重量%、ヘキサフロロ珪酸の濃度は、通常1～10重量%、好ましくは3～6重量%、水の濃度は、通常20～40重量%、好ましくは30～35重量%である。

【0019】上記の非水中和滴定法とは、基本的には、エッチング処理後の混酸液中の滴定対象成分を溶解する溶媒として非水溶媒を使用する中和滴定法である。上記の非水溶媒としては、例えば、ベンゼン、ジオキサン、アセトン、アセトニトリル、炭化水素、クロロホルム、クロルベンゼン、メチルイソブチルケトン、エーテル、塩化チオニル、ニトロメタン等が挙げられるが、中でもアセトンが実用的である。

【0020】そして、エッチング処理後の混酸液を上記の非水溶媒に溶解した滴定試料溶液中の各滴定対象成分（酸成分）の濃度は、全酸として、通常1～100ミリ当量、好ましくは10～25ミリ当量である。また、上記の滴定試料溶液中には少量の水が含有される。含有される水の量は、通常1～10重量%、好ましくは2～5重量%とされる。

【0021】上記の非水中和滴定法に使用する滴定標準液としては、例えば、水酸化ナトリウムのアルコール溶液が使用される。斯かるアルコールとしては、通常、エタノールが好適に使用される。また、上記の滴定標準液の水酸化ナトリウム濃度は、例えば、1/10規定(N)とされる。

【0022】上記の非水中和滴定法による具体的な分析方法としては、電位差滴定法が実用的である。そして、その測定には、公知の測定装置を使用することが出来る。

【0023】上記の非水中和滴定を電位差滴定法で行った場合、滴定試料溶液に滴定標準液を滴下するに連れて滴定試料溶液中の成分による電位差が変化し、滴定標準液の滴下量に対して下降する電位差曲線を描く。電位差滴定法においては、変曲点電位を示すときを滴定の当量点として判断する。

【0024】上記の非水中和滴定において、フッ酸と酢酸の濃度は、硝酸などの強酸の濃度とそれぞれ区分して求めることが出来る。ところで、硝酸とヘキサフロロ珪酸の濃度は、それらの電位差曲線が重畳するため、区分して得ることが出来ない。そこで、本発明においては、上記の非水中和滴定法による定量分析の他に、別途に紫外部吸光度法により硝酸の濃度の定量分析を行う。

【0025】紫外部吸光度法は、通常302.0nm

付近の波長の光における滴定試料溶液の吸光度を求め、吸光度から硝酸の濃度を求める方法である。紫外部吸光度法による硝酸の濃度の測定では、他の混在物質の存在による影響が無く、硝酸のみの定量分析が出来る。上記の紫外部吸光度法による具体的な測定は、公知の方法により行うことが出来る。

【0026】上記の非水中和滴定法による定量分析結果と紫外部吸光度法による定量分析結果とから、次に示す(1)～(3)の方法により、硝酸、フッ酸および／またはその他の強酸成分の濃度を区分して求めることが出来る。

【0027】(1)混酸液が強酸成分として硝酸およびフッ酸のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度との合計濃度、および、フッ酸の濃度を区分して得、当該合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸およびヘキサフロロ珪酸の各濃度を区分して求める。

【0028】(2)混酸液が強酸成分として硝酸、フッ酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種を含み、当該その他の強酸が硫酸またはリン酸の場合、上記の非水中和滴定法により硝酸の濃度とヘキサフロロ珪酸の濃度と硫酸またはリン酸の濃度との合計濃度およびフッ酸の濃度を区分して得、更にドライアップ法定量分析により上記の硫酸またはリン酸の濃度を得る。

【0029】そして、上記の合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度およびドライアップ法定量分析による硫酸またはリン酸の濃度を差し引いてヘキサフロロ珪酸の濃度を得ることにより、硝酸、フッ酸、硫酸またはリン酸、および、ヘキサフロロ珪酸の濃度を区分して求める。

【0030】上記のドライアップ法は、滴定試料溶液を煮沸水浴上で加熱することにより、不揮発性である硫酸またはリン酸以外の酸を追いついた後、上記の非水中和滴定法またはその他の適宜の方法により硫酸またはリン酸の濃度を定量分析する分析方法である。この方法により、硫酸またはリン酸の濃度のみを求めることが出来る。

【0031】(3)混酸液が強酸成分として硝酸およびその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種のみを含む場合、上記の非水中和滴定法により得られる硝酸の濃度と上記のその他の強酸との合計濃度から上記の紫外部吸光度法による硝酸の濃度を差し引いて上記のその他の強酸の濃度を得ることにより、硝酸および上記のその他の強酸の濃度を区分して求める。

【0032】前記のエッチング処理により濃度が低下した各酸成分のエッチング工程への補充量は、エッチング処理用混酸液の定量分析値または規格値とエッチング処理後の混酸液の定量分析値とを比較して求められる濃度

差とエッチング処理用混酸液量との積として求めることが出来る。

【0033】この際、エッチング処理後の混酸液中には、エッチング処理に伴う化学反応により強酸であるヘキサフロロ珪酸が生成され、蓄積されて含有されているが、このヘキサフロロ珪酸は、エッチング処理用混酸液の更新などの方法により適宜処理することが出来る。なお、上記の化学反応により、ヘキサフロロ珪酸と共に水が生成し、硝酸およびフッ酸が消費される。そして、酢酸は、消費されないが、ヘキサフロロ珪酸および水の生成に伴い濃度が低下する。

【0034】前記の非水中和滴定法によりフッ酸および／またはその他の酸成分の濃度の定量分析に使用する手段としては、電位差滴定法による測定装置が好ましく、中でも自動測定型測定装置が好ましい。斯かる装置としては、公知の装置を採用することが出来る。

【0035】また、前記の紫外部吸光光度法により硝酸の濃度の定量分析に使用する手段としては、公知の紫外部吸光光度法分析装置が挙げられる。そして、上記の両手段を具現する装置としては、上記の二つの手段を兼備した装置であってもよいし、上記の各々の手段が備えられた装置をセットとしたものでもよい。

【0036】なお、弱酸である酢酸を含む場合は、上記の非水中和滴定法により強酸の濃度と同時に酢酸の濃度を区分して求めることが出来る。

【0037】そして、本発明のエッチング制御方法は、エッチング処理後の混酸液がエッチング工程に循環されない回分式またはエッチング処理後の混酸液がエッチング工程に循環される連続式の何れの方法で行ってもよい。そして、濃度が低下した各酸成分（硝酸、フッ酸、酢酸）のエッチング工程（エッチング槽）への補充は、次の様に行われる。すなわち、回分式の場合は、エッチング工程に直接添加する方法が採用され、連続式の場合は、上記の他、エッチング工程に循環される混酸液に添加する方法を採用することも出来る。この場合、各酸成分は、循環される混酸液に各別に添加してもよいし、予め混合した後に添加してもよい。なお、連続式の場合、ヘキサフロロ珪酸および水のエッチング工程への過剰な蓄積を防止するため、エッチング工程の混酸液の一部は適宜抜き出される。

【0038】次に、本発明における混酸液の製造方法について説明する。本発明においては、エッチング工程から排出され、強酸成分として硝酸を含み、さらに、フッ酸および／またはその他の強酸（但し、硝酸およびフッ酸を除く）の1種とヘキサフロロ珪酸とを含む混酸液に上記のエッチング工程で濃度が低下した各酸成分を添加する。斯かる操作それ自体は、上記の連続式エッチング制御方法の中に包含されている。

【0039】ところで、例えば、前述した様な、硝酸、フッ酸、酢酸、ヘキサフロロ珪酸および水を含む高

純度混酸液は、原料の一つとして高純度シリカを使用することによって製造することが出来る。例えば、硝酸、フッ酸、酢酸の混酸液に上記のシリカを添加してヘキサフロロ珪酸を生成させる。

【0040】しかしながら、上記の製造方法による場合は、高純度シリカが高価であるために経済的ではなく、また、硝酸の酸化作用によって窒素酸化物含有ガスが発生して環境上の問題がある。斯かる環境上の問題は、硝酸を含まない混酸液にシリカを添加した後に硝酸を添加する方法によって回避することが出来るが、この場合は、2段階の混合溶解操作が必要となる不利益がある。

【0041】これに対し、本発明の製造方法によれば、上記の様な不利益が一举に解消され、しかも、エッチング工程から排出される使用済みの混酸液が有効利用される等の著しい経済的効果が得られる。また、強酸成分を含む混酸液の排出量が大幅に低減されるため、環境問題上における効果も非常に大きい。

【0042】上述のエッチング制御方法ならびに混酸液の製造方法においては、必要な分析方法として、本発明の定量分析方法以外の他の方法を採用してもよい。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】実施例1

硝酸、フッ酸および酢酸をそれぞれ、39.3重量%、11.4重量%及び20.9重量%含有し、残余が水であるエッチング処理用混酸液（3種混酸液）を使用してシリコンウエハーのエッチング処理を行った。その後、処理後の混酸液を次の様に希釈して分析試料に供した。先ず、容量100mlのポリエチレン製瓶に脱炭酸水約100mlを精確に秤り採り、これに上記のエッチング処理後の混酸液4mlをビペットで精確に秤量して添加した後、よく振って混合して滴定試料溶液を調製した。

【0045】別に容量100mlのポリエチレン製ビーカーに上記の滴定試料溶液約2mlを精秤して採り、更にアセトン約70mlを加え、テフロン被覆回転子を静かに入れ、非水中和自動滴定装置（三菱化学会社製製品、商品名「GT-07」）にセットし、ビーカーをシーラーで覆った後、窒素ガスを流しつつ1/10規定のNaOHエタノール標準液を使用して滴定した。

【0046】その結果、滴下量-電位差曲線は、硝酸とヘキサフロロ珪酸、フッ酸、酢酸の当量点に対応する三つの変曲点を示した。それぞれの変曲点の電位差は、それぞれ、135mV、-38mV、-379mVであり、その時の滴下量は、それぞれ、11.08ml、5.62ml、5.22mlであった。これらの滴下量は、処理後の混酸液の希釈前の硝酸とヘキサフロロ珪酸混合濃度、フッ酸の濃度および酢酸の濃度は、それぞれ39.3重量%、7.5重量%及び20.9重量%に相

当していた。

【0047】また、別に、上記の処理後混酸液1.7mlに水250mlを加えて希釈し、紫外部吸光度法（日立製作所製品、商品名「u-2001」）を使用して302.0nmの硝酸に固有の波長の光源により吸光度を測定した。その結果、エッチング処理後の混酸液の希釈前の硝酸の濃度は34.5重量%であった。

【0048】以上の結果から、エッチング処理後の混酸液中の硝酸、フッ酸、酢酸およびヘキサフロロ珪酸の濃度は、それぞれ34.5重量%、7.5重量%、20.9重量%及び4.6重量%であり、残余は水であった。この濃度をエッチング処理前の混酸液中の硝酸、フッ酸、酢酸およびヘキサフロロ珪酸の濃度と比較すると、硝酸が-4.8重量%、フッ酸が-3.9重量%、酢酸が-1.0重量%、ヘキサフロロ珪酸が+4.6重量%の増減であった。

【0049】以上の結果に基づき、上記のエッチング処理後の混酸液中に上記の増減に従って、硝酸、フッ酸および酢酸を補充した。そして、再びシリコンウエハーのエッチング処理に供した。なお、上記のエッチング処理後の混酸液の一部は、ヘキサフロロ珪酸の過剰な蓄積を防止するため、定期的にパージした。

【0050】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、エッチングプロセスにおける混酸液の組成分析を行うに当たって、特定の条件による非水中和滴定法および紫外部吸光度法、必要により更にドライアップ法を組み合わせることにより、混酸液の各成分の濃度を簡易に且つ短時間で求めることが出来る定量分析方法、定量分析装置が提供される。また、本発明によれば、工業的に有利なエッチング制御方法ならびに上記の混酸液の製造方法が提供される。従って、本発明の工業的価値は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 谷地 文枝
福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本
化成株式会社内